Ueber

Einwirkung von Chloriden organischer Säuren

auf

Natriumphenylhydrazin und salzsaures Phenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

von

Traugott Wolff

aus Oberlangenbielau i. Schl.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seinen Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im Universitäts-Laboratorium der grossherzoglich mecklenburgischen Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Für die Unterstützung, welche mir mein hochverehrter Lehrer zu Teil werden liess, sage ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Phenylhydrazins und seiner Verbindungen hat schon lange die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen. Dieselbe beruht im wesentlichen darauf, dass entweder der Wasserstoff der Amid- oder der Wasserstoff der Imidgruppe oder der beider Gruppen ersetzt werden kann. Geschieht dies durch Alkyle, so entstehen die symmetrischen oder unsymmetrischen Hydrazine. Die denselben zukommende Constitution ist durch die Formeln

$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot R, \text{ bezw. } \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$$

ausgedrückt, worin R einem Alkyl entspricht. Das erste symmetrische Hydrazin, welches neben dem Phenyl den Rest eines Kohlenwasserstoffs der Methanreihe enthält, wurde von E. Fischer und W. Ehrhardt[1]) dargestellt. Diese Verbindung ist das symmetrische Aethylphenylhydrazin oder Hydrazophenyläthyl von der Zusammensetzung

$$C_6H_5NHNHC_2H_5.$$

Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin entsteht ein Gemenge der beiden sekundären und höher alkylierter Verbindungen. Das Phenyldiäthylazoniumbromid, welcher Name der quaternären

[1]) Ann. 199, 325.

Verbindung zukommt, kann durch Behandeln mit wenig konzentrierter Natronlauge von den Basen getrennt werden, welche sich als Oel abscheiden. Die weitere Trennung der letzteren erfolgt auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen gelbes Quecksilberoxyd. Das primäre Hydrazin wird unter Stickstoffentwicklung zerstört. Das unsymmetrische sekundäre Hydrazin wird in Diäthyldiphenyltetrazon

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N{-}N = N{-}N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix},$$

das symmetrische in den entsprechenden Azokörper

$$C_6H_5N = NC_2H_5$$

übergeführt, aus welch letzterem das Hydrazin durch Reduktion mittelst Amalgam in 80procentigem Alkohol rein erhalten werden kann.

Jedoch entsteht bei der obigen Reaktion das unsymmetrische sekundäre Hydrazin in grösserer Menge. Die symmetrischen Hydrazine mit ungesättigten Alkylen entstehen in ähnlicher Weise. Auch hier wird durch Einwirkung von Allylbromid vorzugsweise die unsymmetrische Verbindung gebildet, die jedoch weiter je nach den Oxydationsmitteln ein Tetrazon oder einen Azokörper liefert[1] und [2]. Die unsymmetrischen Hydrazine, die auch mit dem Namen α-Hydrazine bezeichnet worden sind, wurden zuerst nach einer anderen Reaktion von E. Fischer dargestellt. So erhielt er das Methylphenylhydrazin[3]

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NNH_2$$

durch Reduktion des Phenylmethylnitrosamin mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer

---

[1]) Fischer u. Knoevenagel. Ann. 239, 203.
[2]) A. Michaelis u. Claessen. Ber. 22, 2236 b.
[3]) Ann. 190, 152.

Lösung, und auf dieselbe Art erzielte er die Darstellung des Aethylderivates[1]).

A. Michaelis und B. Philips[2]) erhielten die unsymmetrischen Hydrazine durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Natriumphenylhydrazin, und zwar stellten sie diejenigen dar, in welchen der Wasserstoff der Imidgruppe ersetzt ist durch die Aethyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylgruppe, sodann auch durch die Benzylgruppe, deren Einführung durch Benzylchlorid bewerkstelligt wurde. Mit O. Burchard[3]) stellte ebenfalls Michaelis das α-Aethylen-, mit C. Claessen[4]) das α-Allyl- und α-Styrylphenylhydrazin dar und zwar vermittelst Natriumphenylhydrazin und der betreffenden Bromide.

Mit Aldehyden und Ketonen liefert das Phenylhydrazin Condensationsprodukte, welchen von Fischer der Name Hydrazone beigelegt worden ist. Hierher gehören auch die Osazone, mit welchem Namen die Verbindungen mit zwei benachbarten Hydrazongruppen bezeichnet werden; sie entstehen bei der Einwirkung von Diketonen. Die Vereinigung erfolgt bei diesen Verbindungen, indem sich Wasser abspaltet. So liefert z. B. Phenylhydrazin mit Aldehyd das Aldehydphenylhydrazon nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CHO + C_6H_5NHNH_2 = H_2O + CH_3 \cdot CH = N_2HC_6H_5,$$

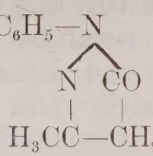
bezw. mit Aceton das Acetonphenylhydrazon nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + C_6H_5NHNH_2 = H_2O + (CH_3)_2C = N_2HC_6H_5.$$

Die Condensationsprodukte der Aldehyde einerseits und der Ketone und Ketonsäuren andererseits

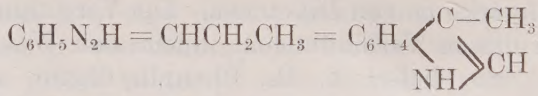
[1]) Ber. 8, 1641.
[2]) Ann. 252, 270.
[3]) Ann. 254, 115.
[4]) Ber. 22, 2236 b.

sind besonders interessant durch die Möglichkeit ihrer Ueberführung in Pyrazol- und in Indolderivate. So entsteht beim Zusammenbringen von Phenylhydrazin und Acetessigester[1]) unter Austritt von Wasser und Alkohol das 1 Phenyl-3 methyl-5 pyrazolon:

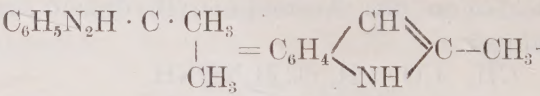


Durch Abspaltung von Ammoniak, welche durch Erhitzen mit Säuren, sicherer aber durch Erhitzen mit Chlorzink bewirkt werden kann, entstehen aus den Hydrazonen Abkömmlinge des Indols, wie von Fischer[2]) gezeigt worden ist.

Während das Acetaldehydhydrazon bei der energischen Reaktion zerstört wird, lieferten seine kohlenstoffreicheren, homologen Verbindungen die gewünschten Resultate. So entsteht z. B. aus Propylidenphenylhydrazon das Skatol:



Beim Erwärmen von Acetonphenylhydrazon mit etwa der fünffachen Menge von Chlorzink auf 180° resultiert das Methylketol nach der Gleichung:



In Bezug auf die Ketonsäuren ist zu erwähnen, dass die Brenztraubensäure am leichtesten Indolderivate liefert, besonders wenn sie als Methyl- oder Aethylester angewendet wird. Phenylhydrazinbrenz-

[1]) Knorr. Ann. 238, 137 u. ff. Ber. 16, 2597.
[2]) Ann. 236, 116. Ber. 17, 559. 19, 1563.

traubensäureäthylester, mit Chlorzink auf 195° erhitzt, liefert den Aethylester der Indolcarbonsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2HC\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$= NH_3 + C_6H_4\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\!\!>\!C-COOC_2H_5.$$

Zum Teil erfolgt die Verseifung schon beim Erhitzen, sie kann durch Kochen mit Kalilauge vervollständigt werden.

Durch die Einwirkung von Säuren oder deren Derivate auf Phenylhydrazin und Phenylhydrazinabkömmlingen entstehen Produkte, welche den Namen Hydrazide erhalten haben. Bei diesen Reaktionen werden die Säuren entweder als solche zur Einwirkung gebracht oder als Derivate, und zwar werden Anhydride, Ester, Chloride, Amide und Imide zu den Reaktionen verwendet. Neben dem Phenylhydrazin kommen das Natriumderivat und das salzsaure Salz in Frage.

Einbasische Säuren können mit Phenylhydrazin bezw. dessen Derivaten drei verschiedene Hydrazide bilden; wird ein Amidwasserstoff ersetzt, so entsteht ein symmetrisches oder β-Hydrazid von der Formel:

$$C_6H_5NHNHR,$$

worin R ein Säureradical bedeutet; oder es wird der Imidwasserstoff ersetzt, und die betreffende Verbindung ist ein unsymmetrisches oder α-Hydrazid:

$$R\!>\!N-NH_2;$$

oder schliesslich es treten zwei Säureradikale ein unter Bildung eines Di- oder α-β-Hydrazides:

$$C_6H_5\!>\!NN\!<\!H.$$

Bei Anwendung von Phenylhydrazin wird gewöhnlich zunächst die β- und bei Ueberschuss von Säure oder deren Derivaten die α-β- oder Di-Verbindung gebildet. Bei Anwendung von Natriumphenylhydrazin treten die Säureradikale ebenfalls leicht in die Amidgruppe ein, wodurch die β-Verbindungen gebildet werden; das etwa entstandene α-Hydrazid wird fast vollständig in das α-β-Derivat übergeführt. Nur mit Benzoylchlorid ist bis jetzt auf diese Weise auch die α-Verbindung neben den beiden anderen erhalten worden.

Durch zweibasische Säuren werden je nach den Mengen vier verschiedene Hydrazide erhalten. Je ein Molekül der beiden Komponenten liefert eine Hydrazinsäure

$$R\begin{cases}COOH\\CONHNHC_6H_5.\end{cases}$$

Zwei Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Säure geben ein Dihydrazid

$$R\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5.\end{cases}$$

Tritt aus der Hydrazinsäure ein Molekül Wasser aus oder aus dem Dihydrazid ein Molekül Phenylhydrazin, so resultieren die zwei noch möglichen Verbindungen. In diesen kann die Bindung durch den Amidstickstoff allein vermittelt werden und es resultiert ein α-Hydrazid

$$R\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N\cdot NHC_6H_5$$

oder die Bindung wird durch Amid- und Imidstickstoff vermittelt, sie wird also ringförmig entsprechend der Formel:

$$R\begin{cases}CO-NH\\\quad\quad|\\CO-NC_6H_5,\end{cases}$$

und der entstehende Körper ist ein β-Hydrazid. In diesen Formeln bedeutet R ein beliebiges Alkyl.

Bei der Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin treten die Wasserstoffatome der Amid- wie auch der Imidgruppe in Reaktion. Beim Natriumphenylhydrazin tritt nicht allein der Imidwasserstoff, sondern öfters auch der Amidwasserstoff mit in Einwirkung.

Die genannten Derivate des Phenylhydrazins wurden vorzugsweise von A. Michaelis und dessen Schülern der Einwirkung von Säurederivaten und zwar besonders der von Chloriden unterworfen. —

Von den Hydraziden der Ameisensäure ist bis jetzt nur das β-Formylhydrazid dargestellt und zwar von F. Just[1]) durch Erhitzen von Formamid mit Phenylhydrazin; unter Abspaltung von Ammoniak reagieren diese beiden Körper, und es bildet sich das β-Hydrazid von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5—NHNHCOH.$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 145°. Dieselbe Verbindung erhält man auch nach de Vries[2]), wenn Ameisensäure von 50 % auf Phenylhydrazin in der Kälte zur Einwirkung gebracht wird.

Die Essigsäureverbindungen des Phenylhydrazins sind bis jetzt in zwei Arten bekannt, indem das β- und α-β- oder Di-Hydrazid, nicht aber die α-Verbindung isoliert werden konnte.

Zuerst wurde das β-Acetylphenylhydrazid von Fischer[3]) erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Essigsäureanhydrid auf zwei Moleküle Phenylhydrazin gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NHNH_2+\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O$$

$$=2\,C_6H_5-NH-NH-COCH_3+H_2O.$$

Auch durch mehrstündiges Erhitzen von Eisessig und Phenylhydrazin resultierte nach Fischer dieses

[1]) Ber. 19, 1201.
[2]) Ber. 27, 1522.
[3]) Ann. 190, 129.

Hydrazid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128,5°. De Vries vermochte es wie das Formylhydrazid zu erhalten, indem er ein Molekül Hydrazin und drei Moleküle Eisessig 5—6 Tage in der Kälte auf einander einwirken liess. Ausgehend von Acetamid stellte Just dasselbe dar, wobei sich, wie bei der Einwirkung des Formamid, Ammoniak abspaltet entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5NHNH_2+CH_3CONH_2=NH_3+C_6H_5NHNHCO\cdot CH_3.$$

A. Michaelis und Frz. Schmidt[1]) operierten mit Natriumphenylhydrazin und erhielten mittelst Essigsäureanhydrid nur das β-, mittelst Acetylchlorid β- und α-β-Hydrazid; etwa gebildetes α-Hydrazid konnte nicht isoliert werden. Die Entstehung der β-Verbindung nach dieser letzteren Einwirkung erklärt sich dadurch, dass zuerst ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch Acetyl ersetzt wird und die entstehende Salzsäure das Natrium eliminiert entsprechend den Gleichungen:

I. $$C_6H_5NNaNH_2+CH_3COCl=HCl+C_6H_5NNaNHCOCH_3$$

und

II. $$HCl+C_6H_5NNaNHCOCH_3=NaCl+C_6H_5NHNHCOCH_3.$$

Das α-β-Acetylphenylhydrazid wurde in nadel- oder tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 107° 108° erhalten; seine Bildung ist so entstanden zu denken, dass zwei Moleküle Acetylchlorid zur Einwirkung gelangen und das zweite Acetyl an die Stelle des Imidwasserstoffs tritt, welcher mit Chlor ein Molekül Salzsäure bildet. Diesem Di-Hydrazid kommt also die Formel

$$C_6H_5NCOCH_3—NH\cdot CO\cdot CH_3$$

zu.

[1]) Ann. 252, 300.

Nur ein Hydrazid und zwar das β-Butyrylhydrazid von der Zusammensetzung

$$C_6H_5NHNH(CO \cdot CH_2CH_2CH_3)$$

ist von den möglichen Hydrazin-Derivaten der Normal-Buttersäure bekannt und durch Michaelis und Schmidt vermittelst Natriumphenylhydrazin und n-Butyrylchlorid dargestellt worden; eine Isolierung des vermutlich auch entstandenen α-Hydrazids konnte wie bei der betreffenden Acetylverbindung auch hier nicht erzielt werden. Der Schmelzpunkt des β-Hydrazids wurde zu 113°—114° gefunden.

Von den einbasischen aromatischen Säuren ist Benzoesäure und die Phenylessigsäure, ferner auch die Pikrinsäure zu Reaktionen mit Phenylhydrazin herangezogen worden. Von der ersteren sind alle drei Hydrazide bekannt. Zuerst wurde von Fischer[1]) aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin das β-Hydrazid und durch überschüssiges Chlorid auch α-β-Benzoylphenylhydrazid erhalten: die Zusammensetzung des ersteren entspricht der Formel:

$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5,$$

die Konstitution des Dihydrazides wird durch die Formel:

$$C_6H_5N \cdot (CO \cdot C_6H_5)—NH(CO-C_6H_5)$$

ausgedrückt. Das β-Hydrazid erhielt auch Just[2]) durch Einwirkung von Benzamid auf Phenylhydrazin. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird zu 168°, der des α-β-Hydrazids zu 178° angegeben.

Am leichtesten gelangt man zum α-β-Benzoylphenylhydrazid nach Strecker und Römer sowie Fischer[3]), wenn Benzoylchlorid auf phenylhydrazinsulfonsaures Kalium zur Einwirkung gebracht wird,

[1]) Ann. 190, 125.
[2]) Ber. 19, 1203.
[3]) Ann. 190, 125. Vgl. Strecker u. Römer, Ber. 8, 589.

welch letzteres man durch Reduktion von diazobenzolschwefligsaurem Kalium erhält. Die Reaktion verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5N_2H_2SO_3K+H_2O+2\,C_6H_5COCl$$
$$=C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2+KHSO_4+2\,HCl.$$

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin erhielt A. Michaelis[1]) β- und α-β-Hydrazid, wenn das Zusammenbringen beider Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte, wobei Erwärmung stattfindet; vermeidet man letzteres durch Kühlen, so entsteht auch das α-Hydrazid neben den beiden anderen. Dasselbe kann als Sulfat abgeschieden und aus diesem durch Natriumcarbonat frei erhalten werden. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5N\cdot Na\cdot NH_2+C_6H_5COCl=NaCl+C_6H_5N\begin{matrix}COC_6H_5\\|\\NH_2.\end{matrix}$$

Die Bindung wird also durch den Imidstickstoff vermittelt.

Durch Erhitzen von Phenylessigsäure mit Phenylhydrazin stellte Bülow[2]) ein Hydrazid derselben dar von der Formel:

$$C_6H_5CH_2CON_2H_2C_6H_5,$$

sein Schmelzpunkt liegt bei 168°—169°.

Pikrylphenylhydrazid bildet glänzende rote Blättchen oder kuglige Aggregate von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5NHNHC_6H_2(NO_2)_3,$$

es kann also auch als ein Trinitrohydrazobenzol bezeichnet werden. Fischer[3]) erhielt diesen Körper aus Pikrylchlorid und Phenylhydrazin; er schmilzt

[1]) Ann. 252, 310 (Ber. 20, 43 u. 1713).
[2]) Ann. 236, 194.
[3]) Ann. 190, 132.

bei 181° unter Gasentwicklung, schliesslich unter Feuerscheinung und Verpuffen.

C. Willgerodt und M. Ferko[1]) erhielten eine Verbindung vom Schmelzpunkt 172°, wenn die Komponenten in kalter alkoholischer Lösung zusammengebracht werden; in der Wärme erhielten sie einen Körper vom Schmelzpunkte 181°, aber mit grösserem Kohlenstoffgehalt.

Die Oxalsäure hat bisher zwei Hydrazide geliefert und zwar die Hydrazinsäure und das Dihydrazid.

Die erstere gewann Michael[2]) durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Diäthyloxalat mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung; zunächst entstand das Natriumsalz, aus welchem durch Mineralsäure die Hydrazinsäure abgeschieden werden konnte. Durch Umkrystallisieren wurde sie in Prismen vom Schmelzpunkte 170° erhalten, welche der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CONHNHC_6H_5 \end{array}$$

entsprachen.

Beim Erhitzen von ein Molekül Oxaläther und zwei Molekülen Phenylhydrazin auf 110° spalten sich zwei Moleküle Alkohol ab, und es resultiert nach Fischer[3]) das Oxalyldiphenylhydrazid

$$\begin{array}{l} CONHNHC_6H_5 \\ | \\ CONHNHC_6H_5, \end{array}$$

welches Nadeln vom Schmelzpunkt 277° –278° bildet.

Es ist gelungen, alle vier möglichen Hydrazide der Malonsäure darzustellen, welche in den Arbeiten von M. Freund und B. Goldsmith[4]), E. Fischer

[1]) Ber. 21, 400c.
[2]) J. pr. Ch. [2] 33, 458.
[3]) Ann. 190, 131.
[4]) Ber. 21, 1241.

und Fr. Passmore[1]), A. Michaelis und Burmeister[2]) beschrieben sind. Durch zweistündiges Erhitzen von einem Molekül Malonsäure und drei Molekülen Eisessig bildet sich nach Fischer und Passmore das Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazinmalonsäure

$$CH_2\begin{cases}COOH(NH_2NHC_6H_5)\\CONHNHC_6H_5;\end{cases}$$

durch Schwefelsäure wird die Hydrazinsäure

$$CH_2\begin{cases}COOH\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

abgeschieden, welche durch Aether extrahiert und durch Umkrystallisieren gereinigt wird, wonach sie einen Schmelzpunkt von 154° zeigt; beim Schmelzen findet Gasentwicklung statt. Ihr Phenylhydrazinsalz liefert beim Erhitzen während 15 Minuten auf 200° das α-Malonylphenylhydrazid gemäss der Gleichung:

$$CH_2\begin{cases}COOH(NH_2NHC_6H_5)\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

$$= H_2O + C_6H_5NHNH_2 + CH_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N\cdot NH\,|\,C_6H_5$$

Es spaltet sich also je ein Molekül Phenylhydrazin und Wasser ab. Der Schmelzpunkt des Hydrazides liegt bei 128°.

Ausgehend vom Amid stellten Freund und Goldsmith das Malonyldiphenylhydrazid dar. Durch Erhitzen von einem Molekül des ersteren mit zwei Molekülen Hydrazin vollzieht sich eine Reaktion, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$CH_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N\cdot NHC_6H_5\\H_2N\cdot NHC_6H_5\end{matrix}$$

$$= 2\,NH_3 + CH_2\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

[1]) Ber. 22, 2734.
[2]) Ber. 25, 1502.

Indem sich Ammoniak abspaltet, resultiert das Dihydrazid, welches einen Schmelzpunkt von 187° zeigt.

β-Manolylphenylhydrazid erhielten zuerst Michaelis und Burmeister und zwar aus Phenylhydrazin und Chlormalonsäureester. Nicht, wie erwartet, wurde das Chloratom des letzteren ersetzt, sondern es bildete sich ein Hydrazid des Chlormalonsäureesters, auf welchen weitere zwei Moleküle Phenylhydrazin einwirkten, indem das eine unter Bildung von Benzol, Stickstoff und Wasserstoff zerstört wurde; letzterer vereinigte sich mit dem Chlor obigen Esters und die dadurch entstandene Salzsäure bildete mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin das salzsaure Salz desselben. Der Vorgang wird durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

I. $$CHCl\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}+H_2NNHC_6H_5$$
$$=C_2H_5OH+CHCl\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}.$$

II. $$CHCl\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}+2H_2NNHC_6H_5$$
$$=C_6H_5NHNH_2HCl+C_6H_6+N_2+CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}.$$

Das so erhaltene Phenylhydrazid des Malonsäureäthylesters wird durch Kochen mit Kalilauge verseift, wobei je ein Molekül Alkohol und β-Hydrazid gebildet werden:

$$CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}=C_2H_5OH+CH_2\begin{matrix}CO-NH\\|\\CO-NC_6H_5\end{matrix}.$$

Dieses β-Malonylphenylhydrazid, dessen Schmelzpunkt bei 192° liegt, kann auch als ein Pyrazolidon aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff der

Imidgruppe durch Phenyl ersetzt ist, demgemäss ist seine Formel:

$$C_6H_5N\begin{cases}NH-CO\\ \quad\quad\ |\\ CO-CH_2\end{cases}$$

und sein Name: 1 Phenyl-3 · 5 · Pyrazolidon.

Die Hydrazide der Bernsteinsäure sind bis jetzt in drei Formen bekannt, und zwar wurden das Di-, α- und β-Derivat erhalten. Ersteres, welchem die Formel

$$C_2H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\ CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

zukommt, wurde durch Freund und Goldsmith[1]), später durch Fischer und Passmore[2]) vermittelst der Einwirkung von ein Molekül Succinylchlorid auf zwei Moleküle Phenylhydrazin erhalten entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\ COCl\end{matrix}+2\,C_6H_5NHNH_2$$

$$=2\,HCl+C_2H_4\begin{matrix}CONHNHC_6H_5\\ CONHNHC_6H_5\end{matrix}$$

Die ersteren Forscher geben seinen Schmelzpunkt zu 208°—209°, die letzteren zu 217°—218° an.

Das α-Succinylphenylhydrazid resultiert nach Hötte[3]) beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin auf 170°, wobei sich ein Molekül Wasser abspaltet:

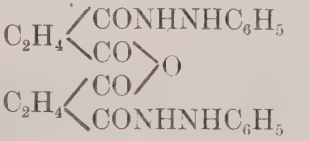
$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\!\!>O+H_2NNHC_6H_5$$

$$=H_2O+C_2H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\!\!>NNHC_6H_5.$$

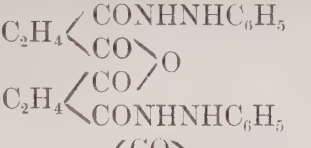
Dieselbe Verbindung entsteht auch statt des erwarteten β-Hydrazides aus dem Phenylhydrazin

[1]) Ber. 21, 2462.
[2]) Ber. 22, 2734.
[3]) J. pr. Ch. 35, 295.

des Bernsteinsäureesters nach Michaelis und Hermens[1]) durch Verseifen desselben. Zunächst wird eine Verbindung erhalten, der vermuthlich die Konstitution eines Anhydrides zukommt:

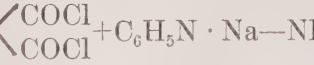


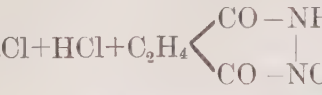
Dieses Anhydrid liefert beim Erhitzen zwei Moleküle α-Succinylhydrazid und ein MolekülWasser:



Das α-Hydrazid schmilzt nach Hötte bei 155°, nach Michaelis und Hermens liegt der Schmelzpunkt des sublimierten Körpers bei 158°.

Der Versuch Hötte's, bei Anwendung von zwei Molekülen Phenylhydrazin und einem Molekül Bernsteinsäureanhydrid das β-Hydrazid zu erhalten, wie es ihm beim Phtalsäureanhydrid gelungen war, war nicht von Erfolg begleitet. A. Michaelis und Hermens gelang es, dieses Hydrazid darzustellen durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin:





Durch die Salzsäureentwicklung aufmerksam gemacht, studierten sie die Einwirkung desselben

[1]) Ber. 25, 2748 (Ber. 26, I, 675).

Chlorides auf salzsaures Phenylhydrazin und erhielten so gleichfalls das β-Succinylphenylhydrazid gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}+C_6H_5NHNH_2\cdot HCl$$
$$=3\,HCl+C_2H_4\begin{matrix}CO-NH\\|\\CO-NC_6H_5\end{matrix}$$

Im ersten Falle stammt der Wasserstoff der Salzsäure aus der Amidgruppe, im letzteren tritt je ein Atom Wasserstoff aus der Amid- und der Imidgruppe mit dem Chlor des Succinylchlorides als Salzsäure aus. Der Schmelzpunkt des β-Hydrazides liegt bei 199°. Nach Michaelis kann es auch vom o-Piperazin abgeleitet werden; demselben kommt die Formel:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH\\|\qquad\qquad|\\CH_2-CH_2-NH\end{matrix}$$

zu. Das β-Succinylphenylhydrazid besitzt eine Zusammensetzung, welche der Formel:

$$\begin{matrix}CH_2-CO-NH\\|\qquad\qquad|\\CH_2-CO-NC_6H_5\end{matrix}$$

entspricht. Demgemäss wäre es als 1 Phenyl-3 · 6 · ortho · Piperazon zu bezeichnen.

O. Creutz[1]) berichtet über die Hydrazide der Brenzweinsäure und zwar beschreibt er das Di-, das α- und β-Pyrotartrylphenylhydrazid. Ersteres wurde erhalten durch Zusammenbringen von einem Molekül Brenzweinsäurechlorid und vier Molekülen Phenylhydrazin, wobei gekühlt werden muss; die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung.

[1]) Inaugural-Dissert. Rostock, 1894.

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH{-}COCl \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2{-}COCl \end{array} + 4\,C_6H_5NHNH_2$$

$$= 2\,C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl + \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH{-}CONHNHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2{-}CONHNHC_6H_5 \end{array}$$

Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Dihydrazides ist 223°.

Bringt man Brenzweinsäureanhydrid und Phenylhydrazin im Verhältniss ihrer Molekulargewichte zusammen und erhitzt auf 150—160° eine Stunde lang, so bildet sich unter Wasserabspaltung das α-Pyrotartrylphenylhydrazid

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH{-}CO \\ \quad\quad | \quad\quad \diagdown \\ \quad CH_2{-}CO \quad\quad O \end{array} + NH_2NHC_6H_5$$

$$= H_2O + \begin{array}{l} CH_3CH \cdot CO \\ \quad\quad | \quad\quad \diagdown \\ \quad CH_2CO \quad\quad N \cdot NHC_6H_5. \end{array}$$

Diese Verbindung wird aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 112° erhalten. Das β-Hydrazid der Brenzweinsäure konnte nur durch Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin erhalten werden. Im Verhältnis ihrer Molekulargewichte wird es mit dem Chloride der Säure in Benzol erwärmt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet, was 8 bis 10 Stunden erfordert; die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH{-}COCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CH_2{-}COCl \end{array}$$

$$= 3\,HCl + \begin{array}{l} CH_3C{-}CO{-}NH \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad CH_2{-}CO{-}NC_6H_5. \end{array}$$

Entsprechend dem β-Succinylphenylhydrazid kann es als 1 Phenyl-4(5)-methyl-3·6·ortho·Piperazon bezeichnet werden.

Aus Benzol erhält man es in Nadeln, die bei 207°—208° schmelzen.

Die Maleinsäure hat bis jetzt nur das α-Phenylhydrazid geliefert, welches einen Schmelzpunkt von 258°—259° besitzt. Es wurde von Hötte[1]) dargestellt durch Erhitzen des Anhydrides mit Phenylhydrazin:

$$C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + H_2 \cdot N \cdot NHC_6H_5$$
$$= H_2O + C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N \cdot NHC_6H_5.$$

Von den aromatischen zweibasischen Säuren ist die Phtalsäure bezw. ihre Derivate zur Einwirkung auf Phenylhydrazin herangezogen worden und sind vier Hydrazide bekannt. Die Phtalylphenylhydrazinsäure oder Anilidophtalaminsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}$$

erhielt Hötte[2]) durch Erhitzen von je ein Molekül Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid in Benzol 4 Stunden lang oder in Alkohol während 15 bis 20 Minuten entsprechend folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + C_6H_5NHNH_2 = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}.$$

Aus Alkohol ist sie in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 163° zu erhalten. Sie ist identisch mit Pellizari's l'acido fenilidrazinftalico[3]).

Das Diphenylhydrazid der Phtalsäure oder Dianilidophtalyldiamid entsteht beim Erhitzen von zwei Molekülen Hydrazin und einem Molekül Säureanhydrid auf 150°; Hötte ging jedoch vorteilhafter von dem α-Phtalylphenylhydrazid aus, welches im

[1]) J. pr. Ch. 35 (Neue Folge).
[2]) J. pr. Ch. 35.
[3]) Gazz 16, 205.

Verhältnis der Molekulargewichte mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Zeit gekocht, das Dihydrazid lieferte:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NHC_6H_5+C_6H_5NHNH_2$$
$$=C_6H_4\begin{matrix}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}$$

Sein Schmelzpunkt ist zu 191° gefunden worden.

Das α-Phtalylphenylhydrazid oder Anilidophtalimid besitzt die Konstitution, die durch die Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NHC_6H_5$$

ausgedrückt ist.

M. Pickel[1]) stellte es dar durch Erhitzen von Phtalylchlorid und Phenylhydrazin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte; die Vereinigung geht unter Abspaltung von Salzsäure vor sich:

$$C_6H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}+C_6H_5NHNH_2$$
$$=2HCl+C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

Pellizari[2]) und ferner F. Just[3]) erhielten das Hydrazid durch Erhitzen von Phtalimid mit Phenylhydrazin, wobei sich Ammoniak abspaltet:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH+C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$$
$$=NH_3+C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NHC_6H_5.$$

Wird die Phtalylphenylhydrazinsäure auf 160° bis 170° erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, und es wird das α-Hydrazid erhalten.

---

[1]) Ann. 232, 228.
[2]) Gazz 16.
[3]) Ber. 19, 1204.

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO{-}NHNHC_6H_5\end{cases}$$
$$=H_2O+C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N\cdot NHC_6H_5.$$

Auf diese Weise sowohl hat Hötte das α-Hydrazid erhalten, als auch durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin in Alkohol. Der Schmelzpunkt des α-Hydrazides liegt bei 178°—179°.

Wird das Dihydrazid der Phtalsäure erhitzt, so spaltet sich ein Molekül Phenylhydrazin ab, und es resultiert das β-Phtalylphenylhydrazid, welchem die Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\CO{-}NC_6H_5\end{cases}$$

zukommt.

Hötte ging vom α-Hydrazid aus, welches durch Addition von einem Molekül Phenylhydrazin, durch Erhitzen in Alkohol bewirkt, in Dihydrazid übergeht.

Die Abspaltung von Phenylhydrazin erfolgt beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen des Dihydrazids auf 160°—170°.

$$C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$
$$=C_6H_5NHNH_2+C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\CO{-}NC_6H_5.\end{cases}$$

Ferner erhielt Hötte dieselbe Verbindung aus α-Phtalylphenylhydrazid durch Addition und Wiederabspaltung von Ammoniak, welch letztere sich bei 160°—170° vollzieht; der Vorgang wird durch folgende Gleichungen erklärt:

I.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NNHC_6H_5+NH_3=C_6H_4\begin{cases}CO\ NHNHC_6H_5\\CO{-}NH_2.\end{cases}$$

II.

$$C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CO-NH_2\end{cases} = NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad |\\CO-NC_6H_5.\end{cases}$$

Das nach der ersten Gleichung erhaltene Additionsprodukt ist das Phtalylphenylhydrazidamid oder Anilidophtaldiamid. Ebenderselbe erhielt das Hydrazid durch Erhitzen von zwei Molekülen Phenylhydrazin und einem Molekül Phtalimid, wobei Ammoniak entwickelt wurde:

$$2\,C_6H_5NHNH_2 + C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH$$

$$= C_6H_5NHNH_2 + NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad |\\CO-NC_6H_5.\end{cases}$$

Schliesslich stellte er es durch Erhitzen von Benzoylphenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid dar; als Zwischenprodukt entsteht bei etwa 180° eine Phtalylphenylbenzoylhydrazinsäure, die beim weiteren Erhitzen Benzoesäure abspaltet unter Bildung von β-Phtalylphenylhydrazid; den Vorgang veranschaulichen die folgenden Formeln:

I.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + C_6H_5NH - NH\cdot CO\cdot C_6H_5$$

$$= C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO-NC_6H_5\\ \quad\quad |\\ \quad\quad HN\cdot CO\cdot C_6H_5.\end{cases}$$

II.

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO-N-C_6H_5\\ \quad\quad |\\ \quad\quad HN-COC_6H_5\end{cases}$$

$$= C_6H_5COOH + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad |\\CO-NC_6H_5.\end{cases}$$

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Einwirkung von Chloriden der Phtalsäure und der Monobrombernsteinsäure auf Natriumphenylhydrazin und auf salzsaures Phenylhydrazin beziehentlich nur auf letzteres bei dem Chlorid der zweiten Säure.

Specieller Teil.

A.

Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumphenylhydrazin.

1. Darstellung des Phtalylchlorids.

Zur Darstellung des Phtalylchlorids wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäureanhydrid benutzt, indem je 25 Gramm des letzteren mit mehr als 35 Gramm (d. i. mit mehr als ein Molekül) Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohre auf 180°—200° und zwar 3 Stunden lang erhitzt wurden.

Behufs Rektification wurde das flüssige Reaktionsprodukt von den ausgeschiedenen Krystallen, die entweder unzersetztes Anhydrid oder Metachlorid sein dürften, getrennt, indem sie durch ein Astbestfilter in ein Fraktionskölbchen gesaugt wurde, welches Filter sich auf einen Trichter mit langem bis auf dem Boden des Kölbchens reichenden Rohre befand. Der Siedepunkt des Chlorides liegt bei 273°, und wurde zu den weiteren Arbeiten das Destillat von 270°—275° verwendet.

2. Darstellung des Natriumphenylhydrazins.

Es wurden zur Darstellung des Natriumphenylhydrazins die Angaben benutzt, welche Michaelis in den Annalen der Chemie, Band 252 Seite 266, giebt.

Demgemäss wurde auf Phenylhydrazin, welches im Paraffinbade auf 130°—140° erhitzt worden war, Natrium im Wasserstoffstrom einwirken gelassen und das gebildete Anilin im luftverdünnten Raume abdestilliert. Es resultierte ein sehr schönes, gelbgefärbtes Produkt. Die Retorte mit demselben wurde in einer Porzellanreibschale zerschlagen, in welche vorher Benzol gegeben war, die Substanz fein zerrieben und mit Benzol in einen Literkolben gespült.

3. Einwirkung der in 1. und 2. angeführten Verbindungen.

Der Kolben, welcher das Natriumphenylhydrazin mit dem Benzol enthielt, wurde in ein Wasserbad gestellt und mit Rückflusskühler versehen. Nachdem das Phtalylchlorid mit etwa der gleichen Menge Benzol verdünnt worden war, wurde die Hälfte des berechneten Chlorids mit dem Benzol in den Kolben gegeben. Die Verhältnisse ergaben sich aus folgender Berechnung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}Cl_2 - 3C_6H_5NHNH_2 - 2Na = 2C_6H_5 \cdot N \cdot Na \cdot NH_2$$

	Phtalylchlorid	Phenylhydrazin	Natrium
Molekulargewichte	203	$3 \cdot 108 = 324$	$2 \cdot 23 = 46$
Angewendete Mengen	50 gr.	80 gr.	11 gr.

Die Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen des Wasserbades eingeleitet, und sobald der Inhalt des Kolbens in's Sieden geriet, dieser aus dem Wasserbade gehoben, wobei die Reaktionswärme den Kolbeninhalt im Sieden hielt. Der Rest des Phtalylchlorids wurde, als der Verlauf der Reaktion ruhiger erfolgte, in kleinen Portionen hinzugegeben; es war dabei stets eine energische Einwirkung zu beobachten.

Um diese zu vollenden, wurde schliesslich der Kolben im Wasserbade einige Stunden lang erwärmt, bis sein Inhalt hell geworden war. Nach Zugabe von Benzol und Wasser wurde gehörig umgeschüttelt, die Flüssigkeit filtriert und im Scheidetrichter getrennt. Von der Benzollösung wurde das Benzol abdestilliert, wobei ein verhältnismässig geringer Rückstand von dunkelbrauner Färbung zurückblieb, der mit der Hauptmenge vereinigt wurde.

Die auf dem Filter gesammelte Masse besass eine gelbe Farbe und wurde zum Trocknen auf einen Thonteller gesammelt. Nachdem sie vom Benzol befreit, wurde sie in einer Porzellanschale mit viel Wasser verrieben, um das durch die Reaktion gebildete Chlornatrium zu lösen, und von der wässrigen Lösung durch Absaugen getrennt. Alsdann wurde mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Wasser chlorfrei, d. h. bis alles Chlornatrium aus dem Reaktionsprodukt entfernt war.

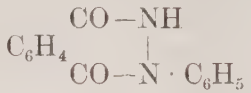
Eine Probe wurde mit verdünnter Natronlauge in einem Reagensglas behandelt, die Flüssigkeit vom festen Körper durch Filtrieren getrennt und mit verdünnter Salzsäure versetzt: es trat eine Fällung von gelblich weisser Farbe ein, ein Beweis, dass ein Teil des Reaktionsproduktes in Lauge löslich war. Darauf wurde das Reaktionsprodukt in seiner ganzen Menge in einer Porzellanschale mit verdünnter Natronlauge einige Zeit gelinde erwärmt, die Lösung von dem unlöslichen Teil abfiltriert und letztere so lange mit verdünnter Lauge behandelt, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit verdünnter Salzsäure versetzt, keine Fällung mehr ergab, beziehentlich nur eine unbedeutende Trübung zeigte.

Die Lösung in Natronlauge wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Es resultierte eine gelblich weisse Fällung, die auf einer

Absaugeplatte gesammelt und durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure gereinigt wurde. Das so erhaltene Produkt wurde schliesslich aus absolutem Alkohol wiederholt unter Anwendung von Tierkohle so oft umkrystallisiert, bis völlig weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 210 °—211 ° erhalten wurden. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1270 gr. lieferten 13,3 cc N bei 13,5 ° und 737,0 mm,
dieses entspricht 0,01520 gr N = 11,97 % N.

Die Löslichkeitsverhältnisse in Bezug auf Benzol, Alkohol sowie namentlich Alkali und die Ausfällbarkeit aus letzterer Lösung durch Säure wiesen auf 3-Phtalylphenylhydrazid hin, eine Annahme, die durch die Schmelzpunktbestimmung sowie durch die obige Analyse bestätigt wurde.



		Berechnet: %	Gefunden: %
C_{14}	$= 14 \cdot 12 = 168$		
H_{10}	$= 10 \cdot 1 = 10$		
O_2	$= 2 \cdot 16 = 32$		
N_2	$= 2 \cdot 14 = 28$	11,77	11,97
	238		

Der Rückstand, welcher nach der Behandlung mit Natronlauge geblieben war, wurde mit Wasser gut ausgewaschen und dann getrocknet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem absoluten Alkohol gelang es, denselben in zwei durch den Schmelzpunkt als verschieden angezeigte Produkte zu trennen.

Die kleinere Menge wurde mit Hülfe von Tierkohle in Form von schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 178°—180° zeigten. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2700 gr Substanz lieferten 27,7 cc N bei 15° und 750,5 mm;
entsprechend 0,032032 gr N = 11,86 % N.

Diese Thatsachen vereinigt mit den Löslichkeitsverhältnissen charakterisieren die Substanz als α-Phtalylphenylhydrazid (oder Anilidophtalimid)

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N\cdot NHC_6H_5$$

		Berechnet: %	Gefunden: %
C_{14}	$= 14\cdot 12 = 168$		
H_{10}	$= 10\cdot 1 = 10$		
O_2	$= 2\cdot 16 = 32$		
N_2	$= 2\cdot 14 = 28$	11,77	11,86.
	238		

Von den verschiedenen Krystallisationsmengen des in Alkali unlöslichen Reaktionsproduktes konnte ausser dem zuletzt beschriebenen α-Phtalylphenylhydrazid noch eine grössere Menge eines weissen Produktes erhalten werden, welches einen Schmelzpunkt von 165°—166° besass, der durch geringe Verunreinigungen auf 160° herabgedrückt wurde. Die wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisierten Nädelchen wurden einer vollständigen Analyse unterworfen, welche folgendes Resultat ergab:

0,1012 gr lieferten 0,0508 gr H_2O,
entsprechend 0,005644 gr H = 5,57 % H;
weiter 0,2587 gr CO_2,
entsprechend 0,0705545 gr C = 69,71 % C.

Zweitens eine Stickstoffbestimmung:

0,1124 gr Substanz lieferten 15,2 cc N bei 13,5° und 763 mm;
entsprechend 0,017997 gr N = 16,01 % N.

Die nochmals umkrystallisierte Substanz gab bei einer weiteren Stickstoffbestimmung:

0,1224 gr Substanz lieferten 16,8 cc N bei 15° und 759 mm;
entsprechend 0,019651 gr N = 16.07 % N.

Der Stickstoffgehalt war für die α- oder β-Verbindung zu hoch; die Zahlen 16,01 bezw. 16,07 wiesen darauf hin, dass eine Di-Verbindung vorläge. Nimmt man die Konstitution des Phtalylchlorids an als

$$C_6H_4\overset{CO}{\underset{CO}{}}Cl_2,$$

und nimmt man weiter an, dass die bei Einwirkung von Natriumphenylhydrazin freiwerdenden Affinitäten des Kohlenstoffs der ursprünglichen Carbonsäuregruppen sich mit denen des Stickstoffs der Imidgruppen vereinigen, so erhalten wir folgendes Bild:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}Cl_2 + \begin{matrix}C_6H_5\cdot N\cdot Na\\ \diagdown NH_2\\ \diagup NH_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot Na\end{matrix} = 2\,NaCl + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\ |\\ CO-N-C_6H_5\\ CO-N-C_6H_5\\ |\\ NH_2\end{matrix}$$

Eine solche Di-Verbindung besässe folgende Zusammensetzung:

		Berechnet: %	Gefunden: %
C_{20}	$= 20 \cdot 12 = 240$	= 69,36	69,71
H_{18}	$= 18 \cdot 1 = 18$	= 5,20	5,57
N_4	$= 4 \cdot 14 = 56$	= 16,18	16,07 (16,01)
O_2	$= 2 \cdot 16 = 32$	= 9,24	—
	346	99,98	

Der Vergleich mit den gefundenen Prozenten, besonders die Gleichheit der Prozente Stickstoff, lassen mit Sicherheit die obige Di-Verbindung oder ein isomeres Hydrazid als vorliegend erkennen.

Es sei hier hervorgehoben, dass alle die in Frage stehenden Verbindungen von den fest anhaftenden gelben bis rötlichen Farbstoffen am besten befreit wurden, indem man die Körper mit möglichst wenig absolutem Alkohol in der Kälte in einer Porzellanschale verrieb, die Flüssigkeit absaugte und mit möglichst wenig kaltem Alkohol nachwusch; erst dann krystallisierte man um, und nur im äussersten Falle mit Hülfe von Tierkohle, da bei diesen Verbindungen die Verluste in letzterem Falle recht bedeutend waren.

Die Eigenschaften der vorliegenden Di-Verbindung ergaben sich als folgende: Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, verdünnter Natronlauge, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Aether und Chloroform; löslich dagegen in siedendem absoluten Alkohol und in siedendem Eisessig.

Wurde die Verbindung mit verdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht und die Flüssigkeit von dem festen Produkt abfiltriert, so ergab sich, dass Zersetzung eingetreten war: das Filtrat reducierte Fehling's Lösung stark. Der Niederschlag auf dem Filter, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte einen Schmelzpunkt von über 200°; eine kleine schöner weiss gefärbte Menge einen solchen von fast 210°, so dass β-Phtalylphenylhydrazid vorlag.

Demgemäss spaltet sich die Di-Verbindung beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in β-Phtalylphenylhydrazid und Phenylhydrazin entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-N-C_6H_5\\ CO-N-C_6H_5\end{matrix}\begin{matrix}NH_2\\ |\\ NH_2\end{matrix}$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}CO-NH\\ |\\ CO-NC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH\cdot NH_2.$$

Fassen wir die Ergebnisse vorstehender Untersuchung zusammen:

Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumphenylhydrazin entsteht im Wesentlichen ein Dihydrazid neben nicht unbedeutenden Mengen von α- und β-Phtalylphenylhydrazid.

4. Konstitution des Dihydrazids.

Das von mir in oben angegebener Weise erhaltene Dihydrazid ist isomer mit der von B. Hötte beschriebenen Di-Verbindung, welche er Phtalyldiphenylhydrazid nennt, und welcher er die Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNHC_6H_5\\ CONHNHC_6H_5\end{matrix}$$

zuschreibt.

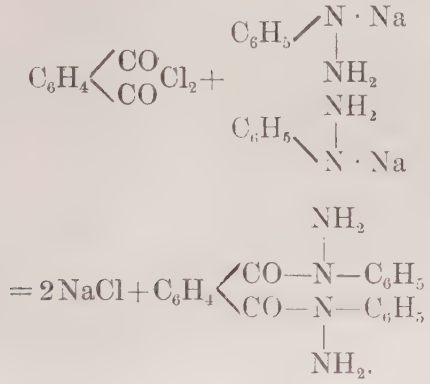
Es wurde versucht, dieselbe behufs Vergleichung mit der vorliegenden Di-Verbindung herzustellen; jedoch konnte ich trotz verschieden langem Erhitzen von kurzer Zeit bis zu mehreren Stunden ein Produkt vom angegebenen Schmelzpunkt (191°) nicht erhalten.

Zuerst wurde ein Molekül Phtalsäureanhydrid nach Vorschrift mit einem Molekül Phenylhydrazin zusammen gebracht, dann (abweichend von der Vorschrift, welche die α-Verbindung erst isoliert) ein zweites Molekül Phenylhydrazin zugegeben und verschieden lange Zeit erhitzt. Ein anderes Mal

wurde das α-Phtalylphenylhydrazid erst isoliert und durch Umkrystallisieren rein erhalten; auf dieses reine Produkt liess ich dann nach Vorschrift ein Molekül Phenylhydrazin und zwar verschieden lange Zeit einwirken.

Die verschiedenen Reaktionsprodukte ein Mal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten stets einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, als der von Hötte für sein Dihydrazid angegebene.

Die in obiger Synthese entstandene Di-Verbindung, die von der von Hötte beschriebenen verschieden ist, hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



Wie bei früheren Synthesen mit Natriumphenylhydrazin sättigen die freiwerdenden Affinitäten der Gruppe CO die der Stickstoffatome der Imidgruppe, indem sich Chlornatrium bildet.

Die Abspaltung durch verdünnte Salzsäure erfolgt in der Weise, dass ein Wasserstoffatom der einen Amidgruppe an den Imidstickstoff des zweiten Phenylhydrazinrestes tritt unter Bildung von je ein Molekül Phenylhydrazin und β-Phtalylphenylhydrazid.

Betrachten wir die theoretisch möglichen Fälle einer Di-Verbindung, so ergiebt sich in Bezug auf die Phtalsäure:

I. $C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NHC_6H_5\\CO-NH-NHC_6H_5.\end{cases}$

II. $$C_6H_4\begin{cases}CO-N(NH_2)-C_6H_5\\CO-N(NH_2)-C_6H_5.\end{cases}$$

III. $$C_6H_4\begin{cases}CO-N(NH_2)-C_6H_5\\CO-NH-NH-C_6H_5.\end{cases}$$

Im ersten Dihydrazid wird die Bindung durch den Amid-, im zweiten durch den Imidstickstoff vermittelt, demgemäss könnten sie als αα- bezw. ββ-Phtalyldiphenylhydrazid bezeichnet werden; für das gemischte Derivat wäre der Name αβ-Dihydrazid vorzuschlagen. Das von Hötte beschriebene wäre demgemäss das αα-Dihydrazid, das in der vorliegenden Arbeit erhaltene könnte das ββ- oder αβ-Dihydrazid sein.

Es bleibt noch zu erörtern, wie die gleichzeitige Bildung von α- und β-Hydrazid neben der Di-Verbindung erklärt werden kann.

In diesem Falle ist anzunehmen, dass nur ein Molekül Säurechlorid auf ein Molekül Natriumphenylhydrazin in Einwirkung tritt, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot\underset{NH_2}{\overset{N\cdot Na}{\diagdown\!\diagup}} + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}Cl_2 =$$

$$= NaCl + HCl + C_6H_4\begin{matrix}CO-N\cdot C_6H_5\\|\\CO-NH\end{matrix}$$

= β-Phtalylphenylhydrazid.

Das eine Molekül Salzsäure wirkt auf ein Molekül Natriumphenylhydrazin wie folgt:

$$C_6H_5 \begin{matrix} N \cdot Na \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix} + HCl = NaCl + C_6H_5 \cdot \begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ NH_2. \end{matrix}$$

Und dies letztere Molekül bildet mit einem Molekül Phtalylchlorid das α-Phtalylphenylhydrazid nach der Gleichung[1]):

$$C_6H_5NHNH_2 + C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} Cl_2$$

$$= 2\,HCl + C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \!\!> N \cdot NHC_6H_5$$

Wir erhalten also β- und α-Hydrazid neben einander.

---

[1]) Vgl. M. Pickel, Ann. Chem. 232, 226.

B.

Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin.

1. Einwirkung von Phtalylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin.

In einen Literkolben wurde gut getrocknetes reines salzsaures Phenylhydrazin gebracht, etwa $^1/_3$ Liter wasserfreien Benzols und die Hälfte des mit Benzol verdünnten Phtalylchlorids zugegeben.

Die Mengenverhältnisse ergaben sich aus der Berechnung:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl — C_6H_4{}^{CO}_{CO}Cl_2$$

144,5 203.

Angewendet wurden 63,4 gr salzsaures Phenylhydrazin und 89 gr Phtalylchlorid.

Durch wenig Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion eingeleitet, allmählich der Rest des Phtalylchlorides zugegeben und zuletzt die Masse im Wasserbad mit Rückflusskühler erwärmt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen, was etwa 10 Stunden erforderte. Die Flüssigkeit im Kolben war nach Ende des Erhitzens dunkelrot, der feste Bestandteil goldgelb gefärbt.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt vom Benzol abfiltriert und wir unterscheiden:

A. Benzollösung.
B. Festes Produkt.

A.

Die Lösung wurde vom Benzol befreit und ergab als Rückstand ein rotbraun gefärbtes Harz. Dasselbe wurde in der Kälte auf Löslichkeit in Alkali geprüft. Da sich, durch Fällen mit verdünnter Salzsäure bewiesen, ein Teil gelöst hatte, so wurde das Harz mehrmals mit verdünnter Natronlauge behandelt, die Lösung abfiltriert und der Rückstand gut ausgewaschen. Die durch das Filter gegangene Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag, der noch immer braune harzige Flocken enthielt, wurde wiederholt in Lauge gelöst und mit Säure gefällt und zuletzt aus siedendem, absolutem Alkohol des öfteren umkrystallisiert. Eine Schmelzpunktbestimmung des so erhaltenen fast ganz weissen Produktes ergab 210—212°, so dass das β-Phtalylphenylhydrazid vorliegen musste.

Der Rückstand vom Harze nach der Behandlung mit Lauge war fast fest geworden; es wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem absoluten Alkohol eine Gewinnung der darin enthaltenen Verbindung versucht. Nach wiederholtem Lösen und Krystallisieren gelang es, fast farblose Nadeln zu erhalten, die einen Schmelzpunkt von 178°—179° zeigten, also mit dem α-Phtalylphenylhydrazid identisch waren. Es ist zu bemerken, dass das α-Phtalylphenylhydrazid schwerer in Alkohol (auch in siedendem) löslich ist, als die β-Verbindung. Ferner, wie in B. gezeigt werden wird, fand sich im festen Rückstand der ursprünglichen Reaktion

keine α-Verbindung; demnach scheint die α-Verbindung eine grössere Benzollöslichkeit zu besitzen, als das β-Phtalylphenylhydrazid.

B.

Das feste Reaktionsprodukt wurde in einer kleinen Menge mit Natronlauge behandelt, nachdem es zuvor mit Wasser erwärmt worden war, um etwa noch vorhandenes salzsaures Phenylhydrazin zu entfernen; das Waschwasser zeigte zuletzt keine Chlorwasserstoffreaktion mehr. Von einer Probe war in Lauge fast alles löslich. Die ganze Masse mit verdünnter Natronlauge behandelt liess nur wenige harzige Flocken ungelöst. Von diesen wurde die Lösung abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Die Flüssigkeit wurde abgesaugt, der Niederschlag nach gutem Auswaschen getrocknet und analysirt:

0,2298 gr lieferten 21,8 cc N bei 16° und 762,5 mm;
entsprechend 0,025506 gr N = 11,1 % N.

Die Verbindung schmolz bei 210°—213°. Es war also wahrscheinlich, dass schon ziemlich reines β-Phtalylphenylhydrazid vorlag. Zur vollständigen Reinigung wurde das pulvrige Produkt einige Male aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt ergab sich dann zu 211°—212°. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1358 gr lieferten 14,1 cc N bei 20,5° und 766 mm;
entsprechend 0,0162235 gr N = 11,94 % N.

Der berechnete Prozentgehalt ist (siehe früher bei A.) 11,77 %.

Durch diese Synthese ist ein sehr bequemer Weg gegeben, grössere Mengen von β-Phtalylphenylhydrazid für weitere Arbeiten darzustellen, da, wie gezeigt, schon im Anfang ein recht reines Produkt erhalten wird.

2. Darstellung des Benzyl-β-Phtalphenylhydrazids.

An Stelle des Wasserstoffs der Imidgruppe des β-Phtalylphenylhydrazides können Alkyle eingeführt werden, und so erhielt Pellizari[1]) die Methylverbindung des β-Phtalylphenylhydrazids aus letzterem und Jodmethyl mit Hülfe von Natrium.

Hötte stellte das Aethylderivat dar, indem er das β-Hydrazid in Kalilauge von 10% löste und Jodäthyl zugab; das Benzoylderivat vermochte er direkt aus dem betreffenden Chlorid und dem β-Hydrazid zu gewinnen. Es wurde versucht, vermittelst Natrium in alkoholischer Lösung Benzyl an Stelle des Imidwasserstoffs einzuführen.

Die Mengenverhältnisse ergaben sich, wie folgt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ \quad|\\ CO-NC_6H_5\end{cases} + Na = H + C_6H_4\begin{cases}CO-N\cdot Na\\ \quad|\\ CO-NC_6H_5\end{cases}$$

Molekulargewicht 238 23

und

$$C_6H_4\begin{cases}CO-N\cdot Na\\ \quad|\\ CO-NC_6H_5\end{cases} + C_6H_5\cdot CH_2Cl$$

Molekulargewicht 126,5

$$= NaCl + C_6H_4\begin{cases}CO-N\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ \quad|\\ CO-NC_6H_5.\end{cases}$$

---

[1]) Ber. 20, 512, c.

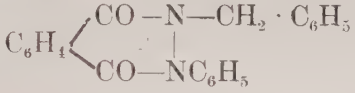
2,3 gr Natrium wurden in absolutem Alkohol aufgelöst und 23,3 gr 3-Phtalylphenylhydrazid zugegeben: als dieses gelöst, wurde die berechnete Menge (13 gr Benzylchlorid) zugegossen und der Kolben verschlossen stehen gelassen. Nach etwa 24 Stunden hatten sich aus der Flüssigkeit, die zuerst klar war, weisse Kryställchen abgeschieden. Nach zweistündigem Erwärmen wurde von letzteren abfiltriert und das Filtrat nochmals auf dem Wasserbad erwärmt, nachdem der Kolben mit Rückflusskühler versehen worden war. Von der wieder entstandenen Ausscheidung, die sehr gering war, wurde abfiltriert und die klare Flüssigkeit eingedampft, wobei ein weissliches Reaktionsprodukt resultierte. Dasselbe besass den leicht wahrnehmbaren Geruch nach Benzyläther und war zum Teil harzig zusammengebacken; es wurde daher auf Thonteller ausgebreitet. Nach dem Trocknen wurde es aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Das eine Produkt der Krystallisation bestand aus grossblättrigen, glänzenden Krystallen, die, der Verbrennung unterworfen, nur unbedeutenden Stickstoffgehalt aufwiesen. Der Schmelzpunkt lag bei 193°—195°.

Die Blätter schmolzen in einem Reagensglase zu einer sich bräunenden Flüssigkeit. Die Probe mit dem Kupferoxydkorn zeigte die Flammenfärbung des Halogenkupfers. Eine Probe in Alkohol gelöst gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure löslich war. Eine weitere Untersuchung war durch Mangel an Material verhindert.

Die Hauptmenge hatte sich in Form schöner weisser Krystalle von grossem Glanze aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden: dieselben schmolzen bei 132°—133° zu einer klaren Flüssigkeit. Sie wurden einer Analyse unterworfen, welche ergab:

1) 0,2076 gr lieferten 14,4 cc N bei 13,5° und 765 mm;
entsprechend 0,0170924 gr N = 8,24 % N.
2) 0,1929 gr lieferten 0,0932 gr H_2O;
entsprechend 0,010355 gr H = 5,37 % H,
und 0,5423 gr CO_2;
entsprechend 0,1479 gr C = 76,67 % C.

Diese Werte, mit den berechneten verglichen, zeigen folgendes:



		Berechnet: %	Gefunden: %
C_{21}	$= 21 \cdot 12 = 252$	76,83	76,67
H_{16}	$= 16 \cdot 1 = 16$	4,88	5,37
O_2	$= 2 \cdot 16 = 32$	9,75	(9,75)
N_2	$= 2 \cdot 14 = 28$	8,54	8,24
		100,00	100,03.

Es lag also das gesuchte Benzyl-β-Phtalylphenylhydrazid in der That vor.

Die Eigenschaften in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse ergaben:

unlöslich in Wasser, Natronlauge, verdünnter Essigsäure, concentrierter Schwefelsäure,

löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform, Eisessig.

Ueber das Verhalten gegen Salzsäure werde ich weiter unten berichten.

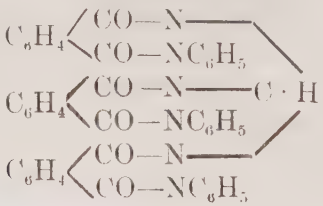
Es muss weiter hier noch erwähnt werden, dass auch noch kleine Mengen von Nädelchen erhalten wurden, die stickstoffhaltig waren und zum Teil bei 124°—126°, zum Teil bei 145°—150°, aber nicht zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen. Jedoch war

die Menge der entstandenen Nebenprodukte nicht bedeutend, besonders nicht im Verhältnis zur erhaltenen Benzylverbindung.

Es sei hier noch gestattet, auf eine Einwirkung hinzuweisen, welche von mir nur qualitativ durchgeführt wurde, nämlich die von β-Phtalylphenylhydrazid auf Chloroform bei Gegenwart von Natrium bezw. Natriumalkoholat.

Zu diesem Zwecke löste ich etwas Natrium in Alkohol und gab eine grössere Menge β-Phtalylphenylhydrazid zu; nachdem dies sich gelöst hatte, fügte ich Chloroform in etwas überschüssiger Menge hinzu, liess längere Zeit (circa 24 Stunden) stehen und erwärmte dann die Flüssigkeit einige Minuten. Von dem ausgeschiedenen Chlornatrium wurde abfiltriert, die Flüssigkeit eingedampft und aus Alkohol einige Male umkrystallisiert. Beim Verdunsten des Alkohols zeigten sich gut ausgebildete kleine Kryställchen in verästelter Form.

Der Körper ist vielleicht ein tri-substituiertes Methanderivat von der Konstitution:



Wegen Mangel an Material konnte ich eine weitere Untersuchung nicht ausführen, doch bleibt dieselbe vorbehalten.

3. Ueber die Spaltung des Benzyl-β-Phtalylphenyl-hydrazids.

Falls sich das Benzyl-β-Phtalylphenylhydrazid spalten liesse, so war erstens möglich, dass die Spaltung eine vollständige war in Phtalsäure und in das symmetrische Benzylphenylhydrazin gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ \quad\;\; |\\ CO-NC_6H_5\end{array}\right. + \begin{array}{l}O\begin{array}{l}H\\H\end{array}\\ O\begin{array}{l}H\\H\end{array}\end{array}$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\COOH\end{array}\right. + \begin{array}{l}H\cdot N-CH_2C_6H_5\\ \qquad |\\ \quad HNC_6H_5\end{array}$$

oder:

$$C_6H_5\cdot N_2H_2CH_2C_6H_5.$$

Die zweite Möglichkeit bestand darin, dass unter Aufnahme von einem Molekül H_2O eine Mono-Carbonsäure sich bildete und der Kohlenstoff der zweiten Gruppe CO die Bindung des Hydrazinrestes übernahm, also dass nur eine einfache Spaltung eintrat gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ \quad\;\; |\\ CO-NC_6H_5\end{array}\right. + O\begin{array}{l}H\\H\end{array}$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\CO-NCH_2C_6H_5\\ \quad\;\; |\\ H-N-C_6H_5.\end{array}\right.$$

oder:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\CO-N-C_6H_5\\ \quad\;\; |\\ H-N-CH_2C_6H_5.\end{array}\right.$$

Je nachdem der Amid- oder der Imidstickstoff die Bindung übernimmt, wären die entstehenden Säuren als Benzyl-α-Phtalylphenylhydrazinsäure bezw. Benzyl-β-Phtalylphenylhydrazinsäure zu bezeichnen.

Ein kleiner Teil des Benzyl-β-Phtalylphenylhydrazins wurde in einem Reagensglase mit konzentrierter Salzsäure einige Minuten gekocht, abfiltriert, das auf dem Filter gesammelte Produkt getrocknet und eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt; dieselbe ergab 132°—133°, also war eine Spaltung nicht bewirkt worden.

Ein weiterer Teil wurde mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt; es war jedoch auch so keine bemerkenswerthe Veränderung eingetreten. Daher wurde das Rohr $2^1/_2$ Stunden auf 150° erhitzt, wonach die Säure rosa gefärbt und an den Wänden des Rohres rosa bis dunkelbraun gefärbte Tropfen einer harzigen Masse ausgeschieden waren. Das Rohr wurde geöffnet, die Säurelösung in eine Schale gespült und eingedampft; bei Zusatz von Wasser erfolgte aus der Säure Fällung, die sich durch milchige Trübung kenntlich machte. Das resultierende Produkt, mit Natronlauge digeriert, löste sich in kurzer Zeit und gab mit verdünnter Salzsäure eine gelblich weisse Fällung. Die harzigen Flocken bezw. Tropfen wurden mit Alkohol aus dem Rohr gelöst und der Alkohol verdampft. Der Rückstand, in der Wärme kurze Zeit mit Natronlauge digeriert, löste sich auf; wurde von den übrig bleibenden Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit Säure versetzt, so fielen gelblich weisse Flocken aus, die in Alkohol löslich waren; wurde letzterer verdampft, so blieb im Schälchen eine dunkel-

braune Masse, die beim Erkalten mit hellerer Farbe erstarrte.

Um diese scheinbar einen Säurecharakter besitzende Verbindung näher zu untersuchen, wurden 5 gr der Benzylverbindung im Rohre mit konzentrierter Salzsäure $3^1/_2$ Stunden lang auf 150° erhitzt. Es waren dieselben Erscheinungen zu beobachten, wie bei der Probe. Die Säurelösung wurde vom Harz getrennt, mit Wasser versetzt, von der Fällung, die dadurch entstanden, durch Filtrieren getrennt und mit dem aus dem Rohre durch Alkohol herausgelösten Harze vereinigt.

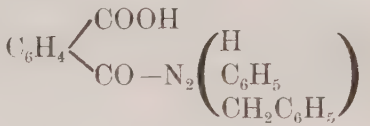
Der Körper wurde mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt, mit Säure gefällt und der Niederschlag getrocknet, wodurch ein gelblichweisses Pulver erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 184°. Die weitere Untersuchung ergab, dass dasselbe stickstofffrei war und in demselben Phtalsäure vorlag.

Das Harz wurde nach dem Behandeln mit kalter Lauge mit Benzol, in welchem es leicht löslich war, aufgenommen, und versucht, durch Fällen mit Petroläther ein reineres Produkt zu erhalten. Der Niederschlag war von bräunlicher Farbe und lief auf dem Filter wieder zu einem Harz zusammen. Darauf wurde er in der Wärme mit Natronlauge behandelt; er war schwer löslich, wenigstens zum grösseren Teil. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt und der gelbliche Niederschlag gesammelt, getrocknet und auf Stickstoff geprüft. Es zeigte sich, dass dieser vorhanden war; zur weiteren Reinigung wurde der Körper noch einige Male in Lauge gelöst, mit Säure gefällt und nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Die Lösung wurde rasch eingedampft und die resultierende Masse im luftverdünnten Raum vom Benzol

möglichst befreit. Es konnte ein gelblich gefärbter, fester Körper erhalten werden, dessen Analyse ergab:

0,2027 gr lieferten 16 cc bei 13,5 ° und 749 mm = 0,0185904 gr N = 9,17 % N.

Danach ist es nicht unwahrscheinlich, dass eine Benzylphenylhydrazinphtalsäure von der Zusammensetzung:



vorlag.

		Berechnet: %	Gefunden: %
C_{21}	$= 21 \cdot 12 = 252$	= 72,83	
H_{18}	$= 18 \cdot 1 = 18$	= 5,20	
O_3	$= 3 \cdot 16 = 48$	= 13,87	
N_2	$= 2 \cdot 14 = 28$	= 8,09	9,17
	346	99,99	

Die Differenz bei der Stickstoffbestimmung erklärt sich wohl daraus, dass der Körper ausserordentlich schwer rein zu erhalten war, da er stets mit dem Lösungsmittel harzige Konsistenz annahm. Ein symmetrisches Phenylhydrazin von der oben angedeuteten Zusammensetzung würde einen Stickstoffgehalt von 14,14 % aufweisen. Vielleicht ist auch ein etwaiger geringer Gehalt an diesem die grössere Ziffer für Stickstoff mit zuzuschreiben, indem sich die Säure mit der Zeit durch die Wärme zersetzt. Deshalb wurde der Körper nochmals gereinigt und zwar in möglichst kurzer Zeit, und dann eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

0,1107 gr gaben 7 cc N bei 761 mm und 12 °; entsprechend 0,008321 gr N = 7,51 %.

Das Benzylphenylhydrazin konnte der geringen Mengen halber nicht rein erhalten werden. Es war nur zu beobachten, wenn das Spaltungsprodukt in Natronlauge gelöst wurde; bei der dann stattfindenden Erwärmung zeigten sich am Boden des Becherglases kleine gelbliche Tröpfchen, welche nach und nach zu einer festen Masse erstarrten.

Inbetreff der obigen Säure ist noch zu bemerken, dass ihr Schmelzpunkt bei circa 125° lag. Sie war sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol.

Das Resultat der Spaltung des Benzyl-β-Phtalylphenylhydrazids ist demnach im vorliegenden Falle und bei vorliegenden Verhältnissen der Temperatur und Zeit: Es spaltet sich die Verbindung an der einen Stelle und giebt unter Wasseraufnahme eine stickstoffhaltige Säure; bei längerem Erhitzen spaltet sie sich vollkommen in Phtalsäure und wahrscheinlich in symmetrisches Benzylphenylhydrazin.

C.

Ueber die Einwirkung von Monobrombernsteinsäurechlorid auf salzsaures Phenylhydrazin.

1. Darstellung des Monobrombernsteinsäurechlorids.

Dieses Chlorid wurde zuerst von Volhard[1]) erhalten, welcher es durch Bromierung des Succinylchlorids bei Gegenwart von Phosphor darstellte. Ich erhielt es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monobrombernsteinsäure.

Die Gewichtsverhältnisse bei dieser Darstellung ergaben sich entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CHBr \cdot COOH \\ \qquad 197 \end{array} + \begin{array}{l} PCl_5 \\ PCl_5 \\ \quad 417 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \quad\quad > Cl_2 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl. \\ CHBr - CO \end{array}$$

Angewendet wurde Monobrombernsteinsäure aus der Fabrik von Fr. Witte in Rostock, dieselbe zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 159°.

In ein mit Chlorcalciumrohr versehenes Erlenmeyer-Kölbchen wurde gepulvertes Phosphorpentachlorid gegeben und gewogen; den 55 gr entsprechend

[1]) Annal. 242, 153.

wurden (ein Ueberschuss von Chlorid berechnet) 20 gr Monobrombernsteinsäure zugegeben und der Kolben geschüttelt. Nach kurzer Zeit trat eine höchst energische Reaktion ein, die durch Kühlen mit Wasser gemässigt werden musste; die Masse wurde flüssig und unter starkem Aufbrausen entwichen Salzsäuredämpfe. Nachdem die Reaktion vorüber war, wurde mit kleiner Flamme vorsichtig erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Beim Erkalten schied sich etwas überschüssiges Pentachlorid aus, von welchem die Flüssigkeit durch Absaugen befreit wurde. Dieselbe wurde fraktioniert; nachdem das Phosphoroxychlorid abdestilliert war, stieg der Siedepunkt langsam unter Entweichen von Säuredämpfen, die sich im regelmässigen Strom entwickelten und durch Ammoniak sowie durch Geruch leicht als solche zu erkennen waren. Eine zweite Portion, welche durch allmähliche Zugabe der Säure zum Phosphorpentachlorid (wenig mehr als berechnet) hergestellt war, hatte das gleiche Schicksal: der Siedepunkt stieg allmählich auf 190°, und dabei trat Bromwasserstoff in regelmässigem Strom auf.

Das Destillat der ersten Portion wurde beim offenen Stehen an der Luft zu einer festen weissen Masse, welche nicht mehr den Schmelzpunkt der Monobrombernsteinsäure besass; im Reagensglase erhitzt, sublimierte sie zum grossen Teil, wie es die Fumarsäure zeigt.

Mit dem Kupferoxydkorn in die Flamme gebracht, zeigte die Masse aber noch eine grüne Färbung.

Wurde sie mit Ammoniaklösung behandelt bis zur Neutralisation, so fiel mit Eisenchlorid ein zimmtbrauner Niederschlag aus, wie er der Fumarsäure eigen. Mit Bleiessig und mit Silbernitrat wird Fumarsäure direkt gefällt, entsprechend wurde im vorliegenden Falle ein weisser Niederschlag erhalten.

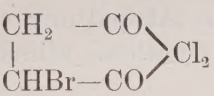
Es wurden darauf ein drittes Mal 23 gr Säure zu 54 gr gepulvertem Pentachlorid und zwar allmählich gegeben und das Chlorid durch ein Asbestfilter in ein Fraktionskölbchen gesaugt. Dasselbe wurde mit einer Capillare und mit Thermometer versehen und mit einem zweiten Fraktionskölbchen verbunden, welches seinerseits mit der Luftpumpe und einem Manometer in Verbindung stand. Der Druck wurde auf 15 mm erniedrigt, dann durch die Capillare ein langsamer Luftstrom, der getrocknet war, eintreten gelassen und das Kölbchen mit den Chloriden erhitzt, das zweite Kölbchen mit Wasser gekühlt.

Beobachtete Temperaturen im Wasserbad:	im Kölbchen:	Druck in mm:	Bemerkungen:
35 °	26 °	15	Die Hauptmenge des $POCl_3$ geht über.
40 °	28 °	15	
45 °	32 °	14	
55 °	32 °	13	
60 °	34 °	13	
70 °	40.5 °	13	
80 °	46 °	13	

Die Temperatur wurde sehr langsam gesteigert, nachdem sie kurze Zeit auf 80 ° bezw. 46 ° gehalten worden war, wurde durch Wegnahme des Wasserbades das Kölbchen abgekühlt und durch die Capillare trockne Luft zugelassen.

Eine kleine Probe des Rückstandes im ersten Kölbchen, einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit, wurde in ein mit Eis gekühltes Schälchen mit Wasser mittelst eines Glasstabes gebracht, wobei dieselbe in Tröpfchen zu Boden sank, die sich allmählich mit einer weissen Schicht bedeckten und beim Umrühren nach einiger Zeit vollständig lösten. Von kleinen Unreinigkeiten wurde dann abfiltriert und das Filtrat im Vakuum über konzentrierter

Schwefelsäure verdunstet, um zu verhindern, dass eine Zersetzung der erwarteten Monobrombernsteinsäure eintrete, welche beim längeren Erhitzen mit Wasser erfolgt, indem sich Bromwasserstoff abspaltet. Das rückständige Produkt bestand aus kleinen weissen Kryställchen, die bei 155°—156° schmolzen; dabei zeigten sie ähnliche Färbung, wie sie der Monobrombernsteinsäure eigen, deren Schmelzpunkt nur wenig höher liegt. Man konnte also das erhaltene Chlorid als das gewünschte Monobrombernsteinsäurechlorid



ansehen.

Das Chlorid ist eine Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und sich mit demselben bei niederer Temperatur allmählich zu Monobrombernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Es ist nicht unzersetzt destillierbar, indem es beim Erhitzen zum grössten Teil in Fumarsäurechlorid und Bromwasserstoff zerfällt.

2. Einwirkung des Monobrombernsteinsäurechlorids auf salzsaures Phenylhydrazin.

Bei dieser Einwirkung wurde ziemlich genau so verfahren, wie oben bei der entsprechenden Einwirkung von Phtalylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin angegeben worden ist. Es sollte ein Monobrombernsteinsäurephenylhydrazid erhalten werden, welches dem β-Phtalylphenylhydrazid entsprach. Indessen resultierte ein Reaktionsprodukt, welches nach Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säure ein dunkelbraunes Pulver bildete und sich beim Versuch, es umzukrystallisieren, zum grössten Teil

als aus harziger Substanz und rotbraunen Farbstoffen zusammengesetzt erwies; nur ein unbedeutender Teil war nach mechanischem Erfernen der Verunreinigungen und durch Auswaschen mit Alkohol als helleres rötlich gefärbtes Pulver zu erhalten, welches zwar noch Bromgehalt aufwies, aber nicht einen solchen zeigte, wie es einem Mono- oder Dihydrazid entsprach.

Wie die Monobrombernsteinsäure sich bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt, wie das Chlorid derselben eine Destillation nicht verträgt, so scheint sich die Abspaltung von Bromwasserstoff auch bei dieser Synthese allmählich vollzogen zu haben.